

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045665

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

G09F 9/30

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-227884

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 27.07.2001

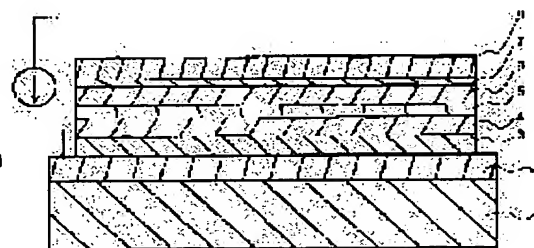
(72)Inventor : WATANABE KEISUKE
TAKAYAMA ICHIRO
ARAI MICHIO

(54) ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL display device having high quality and high yields by preventing partial shorts between electrodes or approximate shorted conditions, thus preventing emission errors and uneven emission due to the generation of leakage currents.

SOLUTION: The organic EL display device has first and second electrodes arranged in that order on a substrate, has two or more organic layers between the electrodes, with at least one of the organic layers having a light-emitting function, and has a conductive polymer layer in contact with the first electrode, with the conductive polymer layer having foreign matter embedded therein.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本國特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-45665

(P2003-45665A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デフォルト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
			B 5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	3 6 5	G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-227884(P2001-227884)

(22) 出願日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 渡辺 圭介

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 高山 一郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

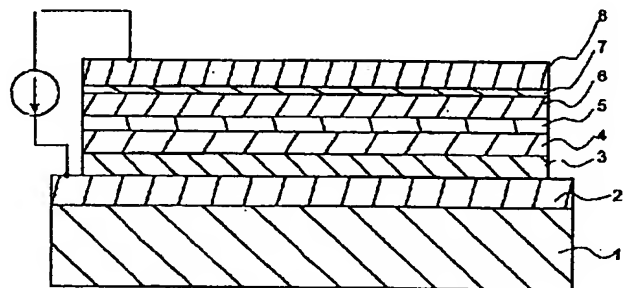
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】 電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光や表示ムラの生じない高品位で歩留まりの良い有機EL表示装置を実現する。

【解決手段】 基板上に第1の電極と第2の電極とを順次有し、これらの電極間に少なくとも1層は発光機能を有する2層以上の有機層を有し、前記第1の電極と接して導電性高分子層を有し、この導電性高分子層が異物を包埋している構成の有機EL表示装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に第1の電極と第2の電極とを順次有し、

これらの電極間に少なくとも1層は発光機能を有する2層以上の有機層を有し、

前記第1の電極と接して導電性高分子層を有し、この導電性高分子層が異物を包埋する有機EL表示装置。

【請求項2】 パッシブマトリクス駆動方式の有機EL表示装置であって、

各画素間の抵抗Rが

$$R > 20n \cdot Vf(n) / If(n)$$

(nは垂直解像度、Vf(n)は有機EL素子に入力する瞬時電圧、If(n)はその時有機EL素子に流れる電流値を表す。)を満たす抵抗になるような導電性高分子層が形成されている請求項1の有機EL表示装置。

【請求項3】 導電性高分子の抵抗率ρは $1 \times 10^3 < \rho < 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1または2の有機EL表示装置。

【請求項4】 前記導電性高分子層の膜厚は、10～200nmである請求項1～3のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項5】 導電性高分子層はポリチオフェンにより形成されている請求項1～4のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項6】 導電性高分子層はポリアニリンにより形成されている請求項1～4のいずれかの有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子及び有機EL素子を用いた有機ELディスプレイパネルに関するものであり、さらに詳細には、製造に伴う異物に起因する素子リークを防止する手段を提供することで、生産性が高く、耐久性、信頼性が向上した有機ELディスプレイおよびそれを用いた有機ELディスプレイパネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、占有体積の減少の観点からフラットパネルディスプレイへの要求が高まっており、軽量でバックライトを必要としないエレクトロルミネッセンス素子(以下、EL素子と略す)を用いたデバイスが注目されている。

【0003】EL素子には有機EL素子と無機EL素子がある。このうち有機EL素子は、無機EL素子と異なり、20V程度以下の低電圧で駆動することができるという利点を有している。

【0004】有機EL素子は、外部から、電子と正孔(ホール)を注入し、それらの再結合エネルギーによって、発光中心を励起するもので、一般に、錫ドーパ酸化インジウム(ITO)などより正孔(ホール)注入電極

上に成膜されたトリフェニルジアミンなどを含む正孔輸送層と、正孔輸送層上に積層されたアルミキノリノール錯体(AIq3)等の蛍光物質を含む有機発光層と、マグネシウムなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)とを基本構成としている。

【0005】このような有機EL素子を用いたディスプレイを製造する場合、量産工程においては、不良率をいかに少なくするかが重要な課題である。すなわち、製造工程において有機層が不均一に積層されたり、電子注入電極等の機能性薄膜を積層する際に有機層にダメージを与えたり、逆に電子注入電極自体に不純物が混入したり、酸化したりして、輝度ムラ、ドット欠陥等の不良や品質のバラツキを生じる場合がある。

【0006】特に、電流リークの発生は重要な問題であり、逆方向への電流(リーク電流)があると、クロストークや、輝度ムラ、あるいはドット欠陥等が生じ、量産製品としては致命的な不良となる。

【0007】従来の有機EL素子は、有機層の膜厚が100～200nm程度であり、このように薄い膜に微細な異物があると、20V程度までの駆動電圧を印加することで容易にリークが発生してしまう。

【0008】リーク不良の発生を抑制する手法として、例えば特開2000-91067号公報、あるいは、特願平11-236697号公報では、有機EL材料層の熱融解によって、リーク発生の要因となり得る異物を包埋するような処理を行なう方法が公開されている。

【0009】しかし、有機EL材料を熱融解すると、有機材料とITOとのぬれ性の問題から、ITOと有機EL材料との界面が不安定になり、その結果、作製した有機ELディスプレイの表示品質に不良が発生し、信頼性が低下するといった問題が生じる。

【0010】また、熱融解を行なう為に、有機材料が熱酸化するという現象が避けられず、有機EL素子の駆動電圧が上昇してしまうという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、素子リークを抑制し、かつ、電極と有機EL層との界面を安定化して信頼性を高め、かつ、駆動電圧の上昇を抑制した有機EL表示装置を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

(1) 基板上に第1の電極と第2の電極とを順次有し、これらの電極間に少なくとも1層は発光機能を有する2層以上の有機層を有し、前記第1の電極と接して導電性高分子層を有し、この導電性高分子層が異物を包埋する有機EL表示装置。

(2) パッシブマトリクス駆動方式の有機EL表示装置であって、 各画素間の抵抗Rが

$$R > 20n \cdot Vf(n) / If(n)$$

(n は垂直解像度、 $V_f(n)$ は有機EL素子に入力する瞬時電圧、 $I_f(n)$ はその時有機EL素子に流れる電流値を表す。)を満たす抵抗になるような導電性高分子層が形成されている上記(1)の有機EL表示装置。

(3) 導電性高分子の抵抗率 ρ は $1 \times 10^3 < \rho < 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である上記(1)または(2)の有機EL表示装置。

(4) 前記導電性高分子層の膜厚は、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ である上記(1)～(3)のいずれかの有機EL表示装置。

(5) 導電性高分子層はポリチオフェンにより形成されている上記(1)～(4)のいずれかの有機EL表示装置。

(6) 導電性高分子層はポリアニリンにより形成されている上記(1)～(4)のいずれかの有機EL表示装置。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置は、基板上に第1の電極と第2の電極とを順次有し、これらの電極間に少なくとも1層は発光機能を有する2層以上の有機層を有し、前記第1の電極と接して導電性高分子層を有し、この導電性高分子層が異物を包埋しているものである。

【0014】また、好ましくはパッシブマトリクス駆動方式の有機EL表示装置において、各画素間の抵抗 R が、

$$R > 20n \cdot V_f(n) / I_f(n)$$

(n は垂直解像度、 $V_f(n)$ は有機EL素子に入力する瞬時電圧、 $I_f(n)$ はその時有機EL素子に流れる電流値を表す。)を満たす抵抗になるような導電性高分子膜が形成されているものである。

【0015】また、好ましくは導電性高分子の抵抗率 ρ は $1 \times 10^3 < \rho < 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲である。

【0016】ここで、第1の電極とは基板上に下部電極として形成される電極であって、通常、第1の電極は陽極側、すなわち正孔注入性を有するITO等の透明電極が用いられる。一方、第2の電極は、有機層上に形成される上部電極であって、通常、陰極、すなわち電子注入性を有する電子注入電極か、電子注入層と組み合わされた陰極が用いられる。また、いわゆる逆積層の場合には、第1の電極を陰極側に、第2の電極を陽極側に設定してもよい。

【0017】導電性高分子は、例えば、ポリアニリン、PEDOT、ポリパラフェニレンビニレン、ポリビニルカルバゾール等が挙げられるが、特にこれに限定されるものではなく、上記要件を満たす導電性高分子であればいずれのものでも使用可能である。

【0018】これらのなかでも特に、非水系溶媒に用いられるポリアニリン等が好ましい。有機EL素子は水分や有機溶剤に弱く、素子中にこれら溶媒が僅かでも残留

していると、素子の寿命に影響を与え得る。しかしながら、水に比べて有機溶剤は熱処理により容易に溶媒脱離が可能である。

【0019】導電性高分子の薄膜を作成するには、インクジェット法、キャスト法、スピンコート法等があり、それぞれの用途に応じて使い分けられる。例えば、ミリメートル以下の微細なパターンを形成する場合にはインクジェット法が用いられる。インクジェット法は、例えば特開2000-106278号公報に記載されている手法で行うことができる。しかしながら、インクジェット法は、微細加工には最適であるものの、大面積に均一に薄膜を形成することは困難である。

【0020】一方、大面積に均一な薄膜を作製する場合にはスピンコート法が適している。特に、製造コストを考えると大面積を処理できるスピンコート法が有利である。

【0021】スピンコート法の場合、例えば、ELデバイスとIC等の接合に用いる取出し配線に導電性高分子が塗布されることがないように、配線の保護をする必要がある。この配線保護の方法は、例えば、導電性高分子を塗布後にフォトリソにパターン形成を行い、その後ドライエッチングやアッシングを行うことで配線部分にある不要な導電性高分子を除去すればよい。

【0022】あるいは、導電性高分子をスピンコートで塗布する前にシール状のドライレジストを貼付しておき、導電性高分子を形成後にドライレジストを剥離することでパターンニングが可能になる。

【0023】導電性高分子を表示装置に用いる場合、表示装置の画素間について素子分離を行なわないと、導電性高分子の導電性の為に隣り合う画素が電気的に接続され、目的とする画素以外が点灯するクロストークの問題が発生する。

【0024】この、クロストークの問題を解決するために、画素間の配線抵抗の制御が重要であり、それは導電性高分子の導電率と、表示装置の設計ルールに依存する。具体的には、パッシブマトリクス駆動方式の有機EL装置において、各画素間の抵抗 R が

$$R > 20n \cdot V_f(n) / I_f(n)$$

n : 垂直解像度

$V_f(n)$: 有機EL素子に入力する瞬時電圧、

$I_f(n)$: $V_f(n)$ における有機EL素子に流れる電流値を満たす抵抗になるような導電性高分子膜を形成するとよい。

【0025】本発明者は、上記式を満たす時、 S/N 比が20dB以上となり、十分な画質が得られることを見出した。 S/N 比が20dB以上であれば、8階調以上のディスプレイ表示が可能となる。例えば、 240×64 画素を有するパッシブマトリクスディスプレイを作製したとき、垂直解像度 $n = 64$ 、輝度 100 cd/m^2 を得るために必要な電流値 $I_f(n) = 0.2 \text{ mA}$ 、そのときに

必要な電圧 $V_f(n) = 1.7V$ を上式に代入する。

【0026】このとき、 $R = 1.1 \times 10^8 \Omega$ となり、クロストークを抑制するためには $1.1 \times 10^8 \Omega$ 以上の抵抗になるような導電性高分子を選択する必要があることがわかる。

【0027】上記、 240×64 画素の画素サイズは $320 \mu m$ 角、画素間距離を $60 \mu m$ として、導電性高分子により電氣的に接続されている画素間抵抗の計算式は以下で表される。

$R = (\text{導電性高分子の抵抗率 } \rho \cdot \text{画素間距離}) / (\text{画素サイズ} \cdot \text{導電性高分子膜厚})$

【0028】ここで、画素間の抵抗を上記式で計算した $1.1 \times 10^8 \Omega$ を代入し、導電性高分子層の膜厚を $50 nm$ として、抵抗率 ρ を計算すると、抵抗率 $\rho = 2.9 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ となる。

【0029】すなわち、上記ディスプレイにおいて、クロストークの影響を抑制するためには、 $2.9 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ 以上の抵抗率を有する導電性高分子を選択しなければならない。

【0030】例えば、ポリチオフェン誘導体骨格を有する導電性高分子 (PEDOT) の抵抗率は $8 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ 、ポリアニリン誘導体骨格を有する導電性高分子の抵抗率は $1 \sim 6 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ であり、上記ディスプレイに適用可能である。

【0031】本発明では、導電性高分子の抵抗率 ρ は、好ましくは $1 \times 10^3 < \rho < 1 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ 、より好ましくは $1 \times 10^5 < \rho < 1 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ の範囲である。抵抗率が前記範囲より小さくなると、クロストークが発生してしまい表示品質に問題が生じてくる。一方、抵抗率が前記範囲より大きくなると、有機EL素子に対して導電性高分子層の抵抗が無視できなくなり、発光特性が低下してくる。

【0032】また、導電性高分子層の膜厚は、好ましくは $10 \sim 200 nm$ 、より好ましくは $20 \sim 100 nm$ の範囲となる。この範囲の膜厚とした理由は、異物を埋包する能力から考えると、導電性高分子層の膜厚は $10 nm$ 以上必要であり、一方、クロストークおよび発光特性を考慮すると、 $200 nm$ 以下が好ましいからである。

【0033】導電性高分子を形成した後、必要に応じて加熱処理を行う。導電性高分子は、通常有機溶媒あるいは水系溶媒に分散しているため、塗布後に溶媒が残存しやすい。このような有機溶媒や水系溶媒は有機EL素子の信頼性を悪化させる要因であり、これら溶媒を除去する工程が必要である。加熱処理は通常、 $100 \sim 200^\circ C$ 程度の温度で加熱を行う。加熱する際の雰囲気は非酸化性雰囲気が好ましく、 N_2 、 Ar 雰囲気等が選択される。このとき、雰囲気中の酸素濃度は 1% 未満であることが好ましい。 1% 以上では有機材料の酸化が発生する為である。また、減圧雰囲気、あるいは加圧雰囲気でも、酸素濃度が十分に低ければ問題は無い。

【0034】以下の説明では、第1の電極が正孔注入電極、第2の電極が電子注入電極、導電性高分子層を正孔注入層とした場合を例示して説明する。

【0035】正孔注入電極材料は、正孔注入層等へ正孔を効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数 $4.5 eV \sim 5.5 eV$ の物質が好ましい。具体的には、錫ドーパ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドーパ酸化インジウム (IZO)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化スズ (SnO_2) および酸化亜鉛 (ZnO) のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。

【0036】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常 $400 \sim 700 nm$ の波長の光に対する光透過率が 50% 以上、さらには 80% 以上、特に 90% 以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0037】電極の厚さは、 $50 \sim 500 nm$ 、特に $50 \sim 300 nm$ の範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0038】上記導電性高分子層を有する表示装置を形成するには、先ず、ガラスなどの絶縁性基板に正孔注入電極としてITOを成膜し、フォトリソグラフィ等によりパターニングする。

【0039】次に、ITOの端部段差を覆い隠すために、端部保護層 (エッジカバー) を形成する。エッジカバーはフォトレジスト、ポリイミド等の有機材料、あるいは SiO_2 等の無機材料のどちらでも適用は可能であるが、製造工程の簡便さからはフォトレジストによるものが好ましい。

【0040】この後、ITO表面の有機汚染を除去するために、 UV/O_3 処理等のドライクリーニングを施す。

【0041】次に、正孔注入層として、導電性高分子を形成する。成膜方法に関しては上記の通りである。また、導電性高分子を形成後、必要に応じて加熱処理を行う。

【0042】次に、正孔輸送材料を成膜する。正孔輸送層に用いられる材料は、良好なホール注入性を有する材料が好ましい。具体的には、芳香族三級アミン、テトラアリアルペンジン化合物、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、あるいはポリチオフェン、ポリアニリン誘導体等、ヘキサメチルジシラザン等のシラン誘導体等がある。

【0043】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種、または2種以上の有機化合物薄膜、またはその積

層膜から成る。発光層は、正孔及び電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。

【0044】本発明の有機発光層には公知の、材料が使用可能である。例えば、キノリノラト錯体が知られている。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン〕等が挙げられる。

【0045】また、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0046】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0047】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましい。さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。

【0048】すなわち、素子の有機発光層中に蛍光物質を0.1~10質量%程度含有していてもかまわない。蛍光物質の含有は発光効率の向上や、寿命特性の向上、あるいは発光波長の調整等の目的で混合される。

【0049】このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0050】本発明において、有機発光層の厚さはとくに限定されるものではなく、その好ましい厚さは、形成方法によっても異なるが、通常、5~500nm、さらに

好ましくは、10~300nmである。

【0051】本発明の有機層には、必要により電子注入輸送性材料により形成される、電子注入層、電子輸送層、電子注入輸送層などを設けてもよい。

【0052】電子注入輸送層は、発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。

【0053】本発明において、有機電子注入層、電子輸送層に、好ましく使用することができる化合物としては、たとえば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)などの8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体などを挙げることができる。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いることもできる。

【0054】これらの有機材料を用いて蒸着法により薄膜を形成する。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2 μ m以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2 μ mを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0055】本発明において、有機発光層、正孔注入輸送層あるいは正孔注入層および正孔輸送層、ならびに、電子注入輸送層あるいは電子注入層および電子輸送層の各層を、蒸着によって形成する条件はとくに限定されるものではないが、 1×10^{-4} Pa以下で、蒸着速度を0.01~1nm/秒程度とすることが好ましい。各層は、 1×10^{-4} Pa以下の減圧下で、連続して、形成されることが好ましい。 1×10^{-4} Pa以下の減圧下で、連続して、各層を形成することによって、各層の界面に不純物が吸着されることを防止することができるから、高特性の有機EL素子を得ることが可能になるとともに、有機EL素子の駆動電圧を低下させ、ダークスポットが発生し、成長することを抑制することができる。

【0056】本発明において、有機発光層、正孔輸送層、電子輸送層に、2種以上の化合物を含有させる場合には、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して、共蒸着によって、有機発光層、正孔輸送層、電子注入輸送層、電子注入層あるいは電子輸送層を形成することが好ましい。

【0057】各有機層の膜厚は、素子の特性を得るために任意の値が選択されるが、素子リークの観点からは、有機層の総膜厚は100nm以上が好ましく、導電性高分子層とそれよりも陰極側に配置される有機層との膜厚の比は、好ましくは導電性高分子層：有機層=1：20~3：1、より好ましくは、1：10~1：1、更に好ましくは、1：3~1：1である。

【0058】理由は、リークを引き起こす要因となる異物の発生個所が、ITO表面である場合と、それに加え

て陰極側からの異物打ち込みの可能性があるからである。陰極形成方法がスパッタ法や電子銃蒸着の場合、成膜中に異物を打ち込む可能性があり、これが素子リークに影響を与え得る。

【0059】導電性高分子層の膜厚が薄い場合、ITO表面に存在する異物の包埋能力が不足する事となり、また、その後の有機層の膜厚が薄い場合には、今度は陰極形成プロセスで打ち込まれる異物によるリークを発生してしまう。この点を考慮し、素子リークに強い有機EL表示装置を作製するために、上記膜厚範囲が選択される。

【0060】次に、発光効率を高める電子注入層として、好ましくは高抵抗の無機電子注入層を設ける。高抵抗無機電子注入層としては、 LiF や Li_2O 等の絶縁性アルカリ金属化合物や、 Li_2MoO_4 、 RuO_2 ： Li_2O 等を用いることができる。

【0061】高抵抗の無機電子注入輸送層は、0.2～30nmの膜厚を有していることが好ましく、0.2～20の膜厚を有していると特に好ましい。高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚が、0.2nm未満でも、30nmを超えていても、電子注入の機能が十分に発揮されなくなる。

【0062】この電子注入層の上に、電子注入電極を形成する。電子注入電極は、通常の金属が使用できる。中でも導電率や扱いやすさの観点から、 Al 、 Ag 、 In 、 Ti 、 Cu 、 Au 、 Mg 、 Mo 、 W 、 Pt から選択される1種以上の金属元素が好ましい。

【0063】電子注入電極の形成方法は、スパッタ法、抵抗加熱蒸着法、エレクトロンビーム蒸着法等がある。それぞれ長所短所があり、良好な素子特性が得られる点からは抵抗加熱蒸着法が選ばれ、量産性の観点からはスパッタ法が選ばれ、目的に沿った形成方法を採用すればよい。

【0064】これら電子注入電極の厚さは、電子を電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとするれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50～500nm程度とすればよい。

【0065】さらに、有機EL表示装置を大気中の水分などから保護するため、保護層を設けると、素子中に発生する暗点（ダークスポットと呼ぶ）の発生に伴う劣化を抑制することができる。保護膜は、 SiN 、 SiO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等水分阻止能が高い膜が好ましい。

【0066】保護膜の形成方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法等が考えられるが、低温で形成可能で、段差被覆性が良好であるプラズマCVD法が好ましい。

【0067】また、有機EL素子を作製した後、素子を大気中に曝すことなく保護膜を形成することが好まし

い。保護膜の厚さとしては特に制限されるものではないが、100～5000nmとするとよい。保護膜の厚さがこれより薄いと水分阻止能が低下し、これより厚いと保護膜の応力による膜剥離や有機EL素子の特性に影響を与えるようになってくる。

【0068】電子注入電極と保護層とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

【0069】その後、表示装置の劣化を防止するために、表示装置を封止板などにより封止する。封止板は、接着性樹脂を用いて密封をする。封止ガスは Ar 、 He 、 N_2 等の不活性ガスが好ましい。また、必要に応じて乾燥剤を添加する。

【0070】封止板の材料としては、基板と異なる材料を用いることも可能であるが、好ましくは基板材料と同様のもの、あるいは同等の熱膨張係数、機械強度を有するものがよい。

【0071】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。

【0072】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば Si 、 GaAs 、 ZnSe 、 ZnS 、 GaP 、 InP などがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、 Mo 、 Al 、 Pt 、 Ir 、 Au 、 Pd などを用いることができる。さらに、プラスチック等の樹脂材料、可撓性を有する材料を用いることもできる。基板材料は、好ましくはガラス基板、樹脂材料である。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0073】ガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用できる。

【0074】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0075】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0076】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0077】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用

いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0078】以上の工程にて素子リークが発生し難い有機EL表示装置の作製が可能になる。

【0079】本発明の有機EL素子は、例えば、図1に示すように基板1／正孔注入電極2／導電性高分子3／正孔輸送層4／発光層5／電子注入層6／無機電子注入輸送層7／電子注入電極8とが順次積層された構成である。また、基板1側に電子注入電極8が形成されている逆積層としてもよい。積層構成は、要求される性能や仕様などにより最適な積層構成とすればよい。有機層は、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等が積層された複数層構成としてもよいし、発光層に電子注入輸送機能、正孔輸送機能などを持たせた単層構成としてもよい。

【0080】有機EL表示装置は、直流駆動やパルス駆動され、また交流駆動も可能である。印加電圧は、通常、2～30V程度である。

【0081】

【実施例】【実施例1】ITO付きガラス基板にUV/O₃洗浄を行った。ここに、導電性高分子として、ポリアニリン誘導体(PEDOT)をスピンコート法により50nmの膜厚で塗布し、その後140℃にて10分焼成した。

【0082】この基板を真空蒸着装置に導入し槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。正孔輸送層としてテトラアリアルベンジジン化合物を70nm形成し、その後、テトラアリアルベンジジン化合物とアントラセン誘導体を共蒸着ホストとし、ルブレネ、及びブチリルアミン誘導体を加えて、発光層を60nm形成した。

【0083】次に、電子注入輸送層aとして、アントラセン誘導体を20nm、電子注入層bとしてトリス(8-キノリラト)アルミニウムを10nm形成した。

【0084】その後、高抵抗無機電子注入層としてLi₂MoO₄を1nm形成し、次いで電子注入電極としてアルミニウム300nmを蒸着にて形成した。この有機EL表示装置を、乾燥剤を塗布したガラス板を用いて接着剤で封止した。

【0085】このようにして作製した有機EL表示装置について、電気特性を測定したところ、電流密度10mA/cm²における電圧が5.3V、輝度が690cd/m²となった。

【0086】この有機EL表示装置について、表示装置のITO-陰極間リークを測定する為に、逆バイアス電圧-30Vでのリーク電流を測定したところ 1×10^{-7} A/mm² (サンプル数200点の平均)以下であり、リーク不良は発生しなかった。

【0087】上記製造方法にて、240×64画素を有する有機ELディスプレイパネルを製造し、表示動作を行なった結果、クロストークの無い良好な発光状態を得た。

【0088】このとき用いた導電性高分子の抵抗率は $8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0089】【実施例2】導電性高分子層としてポリアニリン誘導体骨格を有する材料を使用したほかは実施例1と同様にして有機ELディスプレイを製造した。

【0090】このようにして作製した有機EL表示装置について、電気特性を測定したところ、電流密度10mA/cm²における電圧が5.8V、輝度が600cd/m²となった。

【0091】この有機EL表示装置について、表示装置のITO-陰極間リークを測定する為に、逆バイアス電圧-30Vでのリーク電流を測定したところ 1×10^{-9} A/mm² (サンプル数200点の平均)以下であり、リーク不良は発生しなかった。

【0092】上記製造方法にて、240×64画素を有する有機ELディスプレイパネルを製造し、表示動作を行なった結果、クロストークの無い良好な発光状態を得た。

【0093】このとき用いた導電性高分子の抵抗率は $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0094】【実施例3】導電性高分子層としてポリアニリン誘導体骨格を有する材料を使用したほかは実施例1と同様にして有機ELディスプレイを製造した。

【0095】このようにして作製した有機EL表示装置について、電気特性を測定したところ、電流密度10mA/cm²における電圧が6.9V、輝度が690cd/m²となった。

【0096】この有機EL表示装置について、表示装置のITO-陰極間リークを測定する為に、逆バイアス電圧-30Vでのリーク電流を測定したところ 1×10^{-8} A/mm² (サンプル数200点の平均)以下であり、リーク不良は発生しなかった。

【0097】上記製造方法にて、240×64画素を有する有機ELディスプレイパネルを製造し、表示動作を行なった結果、クロストークの無い良好な発光状態を得た。このとき用いた導電性高分子の抵抗率は $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0098】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光や表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL表示装置を実現することができる。

【0099】また、多階調の表示が可能となり、十分な画質を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の概略断面図である。

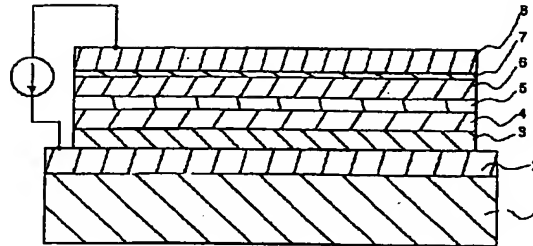
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 正孔注入電極(第1の電極)

- 3 導電性高分子層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層

- 6 電子注入層
- 7 無機高抵抗電子注入層
- 8 電子注入電極 (第2の電極)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 荒井 三千男
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB17 AB18 BA06 CB01
CB04 DA01 DB03 EB00
5C094 AA09 AA25 AA31 AA42 AA43
BA27 CA19 DA13 DA14 EA05
EA10 EB02 FA01 FA02 FB01
FB12 FB20 GB10 JA05